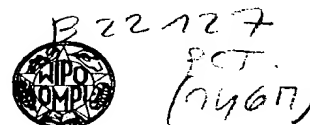


PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

| | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (51) Classification internationale des brevets ⁷ : B01F 17/00 | A1 | (11) Numéro de publication internationale: WO 00/43117 (43) Date de publication internationale: 27 juillet 2000 (27.07.00) |
| <p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00118</p> <p>(22) Date de dépôt international: 20 janvier 2000 (20.01.00)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 99/00793 21 janvier 1999 (21.01.99) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ARCANÉ INDUSTRIES [FR/FR]; Z.I. des Paluds, 73, avenue du Douard, F-13685 Aubagne (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): ANGELI, Jean-Marc [FR/FR]; 21, Boulevard Gaston Crémieux, Résidence Périer Ier, F-13008 Marseille (FR). TESTA, Alfred [FR/FR]; Chemin de la Bastide Neuve, F-13710 Fuveau (FR).</p> <p>(74) Mandataire: RINUÏ, SANTARELLI; 14, avenue de la Grande Armée, F-75017 Paris (FR).</p> | | <p>(81) Etats désignés: JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p> |
| <p>(54) Title: CONCENTRATED OR DILUTABLE SOLUTIONS OR DISPERSIONS, PREPARATION METHOD AND USES</p> <p>(54) Titre: SOLUTIONS OU DISPERSIONS CONCENTRÉES ET DILUABLES, PROCÉDE DE PRÉPARATION ET APPLICATIONS</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a composition in the form of a micro-emulsion or solution of a concentrated and dilutable active agent, characterised in that it is as clear as water and essentially consists of (a) at least 10 % of a hydrophobic active agent with a KB (Kauri butanol) index not less than 30 or an N-alkyl pyrrolidone; and (b) a glycol ether or a mixture of two glycol ethers, and in the latter case the first glycol ether having a HLB higher by 0.8 than the second glycol ether.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>Une composition sous forme de micro-émulsion ou solution d'un agent actif, concentrée et diluable, caractérisée en ce qu'elle est limpide comme de l'eau et qu'elle est constituée essentiellement (a) d'au moins 10 % d'un agent actif hydrophobe présentant un indice KB (Kauri butanol) supérieur ou égal à 30 ou d'une N-alkyl pyrrolidone et (b) d'un éther de glycol ou d'un mélange de deux éthers de glycol, dans ce dernier cas le premier éther de glycol présentant une HLB supérieure de 0,8 à celle du second éther de glycol.</p> | | |

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | | | |
|----|---------------------------|----|-----------------------------------------------|----|------------------------------------------|----|-----------------------|
| AL | Albanie | ES | Espagne | LS | Lesotho | SI | Slovénie |
| AM | Arménie | FI | Finlande | LT | Lituanie | SK | Slovaquie |
| AT | Autriche | FR | France | LU | Luxembourg | SN | Sénégal |
| AU | Australie | GA | Gabon | LV | Lettonie | SZ | Swaziland |
| AZ | Azerbaïdjan | GB | Royaume-Uni | MC | Monaco | TD | Tchad |
| BA | Bosnie-Herzégovine | GE | Géorgie | MD | République de Moldova | TG | Togo |
| BB | Barbade | GH | Ghana | MG | Madagascar | TJ | Tadjikistan |
| BE | Belgique | GN | Guinée | MK | Ex-République yougoslave de Macédoine | TM | Turkménistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Grèce | ML | Mali | TR | Turquie |
| BG | Bulgarie | HU | Hongrie | MN | Mongolie | TT | Trinité-et-Tobago |
| BJ | Bénin | IE | Irlande | MR | Mauritanie | UA | Ukraine |
| BR | Brésil | IL | Israël | MW | Malawi | UG | Ouganda |
| BY | Bélarus | IS | Islande | MX | Mexique | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada | IT | Italie | NE | Niger | UZ | Ouzbékistan |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon | NL | Pays-Bas | VN | Viet Nam |
| CG | Congo | KE | Kenya | NO | Norvège | YU | Yougoslavie |
| CH | Suisse | KG | Kirghizistan | NZ | Nouvelle-Zélande | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | République populaire démocratique de Corée | PI | Pologne | | |
| CM | Cameroun | KR | République de Corée | PT | Portugal | | |
| CN | Chine | KZ | Kazakhstan | RO | Roumanie | | |
| CU | Cuba | LC | Sainte-Lucie | RU | Fédération de Russie | | |
| CZ | République tchèque | LI | Liechtenstein | SD | Soudan | | |
| DE | Allemagne | LK | Sri Lanka | SE | Suède | | |
| DK | Danemark | LR | Libéria | SG | Singapour | | |
| EE | Estonie | | | | | | |

Solutions ou dispersions concentrées et diluables, procédé de préparation et applications

5

La présente invention concerne de nouvelles solutions ou dispersions concentrées et diluables, leur procédé de préparation et leurs applications.

10 Un bon nombre d'agents actifs liquides dans divers domaines sont efficaces mais ne peuvent pas être utilisés tels quels. En effet, compte tenu de leur trop forte efficacité purs, ils doivent être utilisés dilués, par exemple sous forme d'émulsions pour un agent actif liquide. Mais ensuite se pose le problème de leur récupération et retraitement, surtout s'ils ont des effets néfastes pour l'environnement.

15 Traditionnellement, la dispersion d'un solvant organique dans une phase continue aqueuse pour réaliser une émulsion nécessite l'utilisation d'agents de surface à caractère émulsionnant, d'agents hydrotropes comme xylène-, toluène-, ou cumène sulfonate de sodium, et le plus souvent d'un tiers-solvant polaire comme l'isopropanol ou les éthers de glycol. A titre illustratif,
20 une micro-émulsion classique de solvant terpénique a la composition typique suivante : eau / alcools gras polyoxéthylénés / nonylphénols polyoxéthylénés / xylène sulfonate de sodium / isopropanol / solvant terpénique. Sa durée de vie est limitée, de même que sa tenue à la température. Elle ne peut donc s'utiliser qu'à froid.

25 Conventionnellement, les micro-émulsions sont obtenues en ajoutant progressivement sous agitation une phase aqueuse dans une phase organique (ou l'inverse), en présence d'un agent de surface, et le cas échéant d'un tiers solvant.

30 Il serait donc souhaitable de disposer de compositions homogènes, faciles à réaliser, ne nécessitant pas d'apport d'énergie thermique par chauffage et facilement recyclables.

Les micro-émulsions sont des compositions homogènes mais elles comprennent des concentrations notables d'agents de formulation, notamment d'émulsifiants et d'agents hydrotropes.

Il serait également souhaitable que ces micro-émulsions stables
5 soient obtenues avec le minimum de composants autres que l'eau et l'agent actif à émulsionner.

WO-A-91/00893 décrit des décapants à peintures et à vernis contenant éventuellement de l'eau et se présentant sous forme de gels ou de supports imprégnés sur des argiles organiques comme les bentones. Ces
10 compositions mettent en jeu au moins 10% d'un tiers solvant hydrosoluble de type N-méthyl pyrrolidone.

Or après de longues recherches, la demanderesse a découvert avec étonnement que de nouvelles compositions sous forme de solutions ou dispersions de type micro-émulsions concentrées ou d'un agent actif hydrophobe
15 ou d'une N-alkyl pyrrolidone avec de l'eau répondant aux critères ci-dessus pouvaient être obtenues simplement, grâce à la seule utilisation d'un éther de glycol ou de préférence d'un mélange de deux éthers de glycol.

C'est pourquoi la présente demande a pour objet une composition sous forme d'une dispersion liquide/liquide de type micro-émulsion ou solution d'un
20 agent actif, concentrée et diluable à l'eau, caractérisée en ce qu'elle est limpide comme de l'eau et qu'elle comprend essentiellement

- au moins 10 % en poids d'un agent actif hydrophobe présentant un indice KB (Kauri butanol) supérieur ou égal à 30 et de préférence à 40 ou moins de 10 % d'une N-alkyl pyrrolidone et
- 25 - un éther de glycol ou de préférence un mélange de deux éthers de glycol, dans ce dernier cas le premier éther de glycol présentant une HLB supérieure de 0,8, de préférence 0,9 et tout particulièrement 1,0 à celle du second éther de glycol.

Dans la présente demande et dans ce qui suit, l'on entend par
30 « essentiellement » au moins 90 % en poids de la composition, de préférence au moins 95 % et tout particulièrement au moins 98 %.

Par « hydrophobe », l'on entend que l'agent actif a une solubilité dans l'eau faible. La solubilité dans l'eau du ou des principes actifs sera de préférence inférieure ou égale à 8%, notamment inférieure ou égale à 6%, particulièrement inférieure ou égale à 4%, tout particulièrement inférieure ou
5 égale à 1%.

Lorsque la composition est une micro-émulsion, elle est par exemple eau dans huile (E/H), notamment « multiple » (H/E/H ou E/H/E), et particulièrement huile dans eau (H/E).

Dans ce qui suit lorsque l'on parle de micro-émulsion, on vise
10 aussi les solutions sauf lorsque le contexte montre que seules les micro-émulsions peuvent être visées.

Lorsque l'on utilise un seul éther de glycol, celui-ci aura une HLB élevée. On utilise tout particulièrement l'éther méthylique du dipropylène glycol.

Lorsque l'on utilise deux éthers de glycol, on utilise tout
15 particulièrement l'éther méthylique du dipropylène glycol à titre de premier éther de glycol.

Par ordre de valeur HLB décroissante calculée par la méthode de Davies, on peut citer par exemple l'éther méthylique du dipropylène glycol (8,2), l'éther n-propylique du propylène glycol (7,3), l'éther n-propylique du dipropylène
20 glycol (7,2), l'éther n-butylique du propylène glycol (6,9).

Les éthers de glycol pourront représenter par exemple 50 % à 90 % en poids de la micro-émulsion concentrée notamment 60 % à 90 %, et tout particulièrement 70 % à 90 %.

Lorsque l'on utilise deux éthers de glycol, le rapport du premier
25 éther de glycol au second éther de glycol pourra aller par exemple de 1:8 à 4:5, notamment de 1:5 à 3:5, et tout particulièrement de 1:3 à 2:5 en poids.

L'agent actif présentant un indice KB de préférence supérieur ou égal à 30 et notamment à 40 sera choisi parmi les corps gras, les dérivés terpéniques d'origine synthétique, hémisynthétique ou naturelle, rectifiés ou
30 non (par distillation) comme les huiles essentielles de pin, les terpènes d'agrumes, particulièrement d'orange comme le d-limonène, les solvants

organiques non hydrosolubles d'origine pétrolière aliphatiques dont les isoparaffiniques, certains dérivés carboxylés, tels que les esters comme les diméthylesters, certains amides, les dérivés carbonylés tels que certaines cétones, certains aldéhydes, les solvants polaires autres tels que les alcools
5 terpéniques, les alcools gras (donc à haut poids moléculaire), les thiols, certaines amines, et les éthers comprenant par exemple de 4 à 15 atomes de carbone, de préférence de 5 à 14 atomes de carbone, notamment de 7 à 13 atomes de carbone.

L'agent actif sera choisi de préférence parmi les terpènes
10 d'agrumes, notamment d'orange ; on retient particulièrement le d-limonène.

L'agent actif sera tout particulièrement le d-limonène, un mélange de diméthylesters RPDE ou leur mélange.

Il pourra être encore un agent actif utilisé en cosmétique, tel un agent hydratant comme l'huile d'onagre, un agent apaisant et cicatrisant
15 comme l'allantoïne, un agent anti UV comme le phénoxyéthanol ou le mexoryl®, un agent antvieillissement comme le rétinol, le rétinaldéhyde, la vitamine A acide, un agent exfoliant, un agent antioxydant ou un agent actif pharmaceutique utilisable en dermatologie comme un corticostéroïde.

La N-alkyl pyrrolidone est de préférence la N-méthyl pyrrolidone.

Il est évident à l'homme de l'art que dans la présente demande
20 lorsque l'on parle d'« un » produit donné, il faut entendre « au moins un » produit considéré lorsque le contexte le justifie. C'est ainsi le cas par exemple pour l'agent actif qui peut être un mélange d'agents actifs, ou pour les émulsionnants.

Les micro-émulsions ou solutions ci-dessus pourront en outre
25 comprendre un ou plusieurs additifs conventionnels choisis par exemple parmi les additifs solubles dans une phase non aqueuse comme les parfums, et les conservateurs comme le formol ou les parabens. Ceux-ci pourront être utilisés dans les proportions habituelles dans le cas de micro-émulsions, notamment
30 moins de 5 %, particulièrement de 0,1 % à 3 %, et tout particulièrement de 0,1 % à 2 % en poids.

L'additif pourra être aussi une préparation à base de diméthylamides d'acides gras insaturés telle que celle commercialisée sous la dénomination DMAD ou BUSPERSE® 47 par la société BUCKMAN.

L'additivation des micro-émulsions ou solutions ci-dessus permet
5 de leur conférer des propriétés particulières comme des propriétés biocides. Elles peuvent être rendues totalement hydrodiluables par addition d'agents de surface à caractère émulsionnant comme ceux commercialisés par la Société RHODIA sous la dénomination Rhodoclean HP et/ou ASP (alcools gras alkoxylés, dérivés de terpènes de pin) et le Rhodasurf T-50 (alcool gras éthoxylé) ou à l'aide d'un
10 oxyde d'éther amine.

La présente demande a aussi pour objet une micro-émulsion ou solution concentrée ci-dessus, caractérisée en ce qu'elle est diluée de telle sorte que la phase diluante telle qu'un solvant isoparaffinique et notamment une phase aqueuse représente jusqu'à 99 % en poids de la micro-émulsion ou solution
15 diluée, notamment jusqu'à 80 %, de préférence jusqu'à 60 %, particulièrement jusqu'à 50 %, tout particulièrement jusqu'à 40 %.

La présente demande a encore pour objet un procédé de préparation d'une micro-émulsion ou solution concentrée ci-dessus, caractérisé en ce que l'on mélange sous agitation l'agent actif ou les agents actifs liquides et
20 le ou les éthers de glycol pour les émulsionner ou les solubiliser dans ces derniers.

Bien que cette préparation puisse se faire à chaud, elle présente l'avantage remarquable de pouvoir être réalisée à la température ambiante et rapidement, en quelques minutes d'agitation, par exemple à l'aide d'un agitateur
25 à 1 ou 2 hélices, c'est-à-dire que le procédé nécessite un minimum d'énergie.

Toutefois, un agent actif non liquide devrait être fondu ou solubilisé préalablement pour passer sous forme liquide.

La présente demande a encore pour objet un procédé de préparation d'une micro-émulsion diluée, caractérisé en ce que l'on mélange
30 sous agitation le diluant, le ou les éthers de glycol et l'agent actif ou les agents actifs liquides à émulsionner. L'ordre de mélange n'est pas critique. Dans des

conditions préférentielles de mise en œuvre, l'on mélange sous agitation un pré-mélange du diluant, du ou des éthers de glycol puis l'on ajoute progressivement sous agitation l'agent actif ou les agents actifs liquides à émulsionner. Par ajouter « progressivement », l'on entend par exemple ajouter 10% V/V par minute.

5 Le diluant est notamment de l'eau ou une phase aqueuse. C'est aussi notamment un solvant isoparaffinique. Il peut être aussi un solvant organique aromatique non hydrosoluble comme les solvants d'origine pétrolière du type des white spirits.

10 Une micro-émulsion ou solution diluée peut aussi être préparée en diluant une micro-émulsion ou solution concentrée ci-dessus.

Dans ce cas, le ou les éthers de glycol pourront représenter par exemple 15 % à 85 % en poids de la micro-émulsion diluée, notamment 20 % à 80 %, particulièrement 25 % à 70 %, et tout particulièrement 30 % à 50 %.

15 Lorsqu'elle est présente, la phase aqueuse est de préférence constituée d'eau notamment déminéralisée. Lorsque celle-ci n'est pas déminéralisée, la phase aqueuse comprend de préférence de plus un agent adoucissant tel qu'un phosphonate ou le sel tétrasodique de l'acide éthylène diamine tétraacétique. Par exemple pour une eau du robinet de dureté moyenne, l'agent adoucissant pourra représenter de l'ordre de 0,5% en poids
20 de la composition.

La phase aqueuse peut aussi renfermer si désiré un ou plusieurs composés hydrosolubles comme des colorants.

Pour préparer des micro-émulsions traditionnelle de solvants dans l'eau, il est nécessaire d'ajuster chacun des constituants en fonction de la
25 concentration des solvants. Parmi les autres qualités remarquables des compositions selon l'invention, il y a lieu de noter que lorsque l'on utilise deux éthers de glycol, le simple réglage de la teneur en second éther de glycol permet de faire varier la teneur en agent(s) actif(s). On peut ainsi notamment fabriquer des micro-émulsions avec différentes teneurs en agent(s) actif(s) sans avoir à
30 concevoir à chaque fois une formulation particulière, c'est à dire sans avoir à faire

varier plusieurs paramètres de nature et de quantité de substances dans la formulation.

Les compositions de l'invention présentent également une haute rinçabilité à l'eau, en particulier des agents actifs qui ne le sont pas par nature, et/ou une possibilité de dilution aqueuse et de séparation de phases réglables à volonté et prédéterminées.

Les micro-émulsions ou solutions selon l'invention sont aisément recyclables. Après utilisation, une simple dilution aqueuse permet de réduire le volume d'effluents non aqueux à traiter. La solution ou la micro-émulsion usagée se sépare rapidement en deux phases bien distinctes dont une phase non aqueuse. Au cours de la séparation des phases, les éthers de glycol se répartissent au sein de chaque phase pour faciliter le transfert et la solubilisation des impuretés respectives et contribuer à la netteté de l'interface.

Le système selon l'invention présente une réversibilité totale. La phase non aqueuse pourra être filtrée et/ou rectifiée en vue d'un recyclage. La simple addition d'éther méthylique du propylène glycol et d'eau permettra de recréer le produit initial.

Ce recyclage pourra être renouvelé à plusieurs reprises

Grâce à l'utilisation d'éther(s) de glycol selon l'invention, l'on peut obtenir, même avec la même composition du reste de la formule, des micro-émulsions d'agents actifs de nature chimique et polarité aussi différente que le d-limonène et les mélanges de diméthylesters.

Ces propriétés sont illustrées ci-après dans la partie expérimentale.

Les micro-émulsions de l'invention permettent de réaliser une excellente préparation de surface des pièces mécaniques avant montage ou application d'un revêtement protecteur. Elles sont utilisables sur la plupart des métaux, alliages, matériaux plastiques et élastomères, notamment pour l'entretien extérieur des avions.

Elles permettent de préparer des compositions qui présentent une excellente innocuité chimique vis à vis des joints et matériaux sensibles

(polycarbonates, EPDM). Elles laissent après usage un état de surface non gras, sans impureté ni film résiduel.

On peut aussi régler la vitesse d'évaporation des solvants utilisés comme agents actifs qui, généralement, conservent un point d'éclair supérieur à 5 61° C ; celle-ci augmente avec la teneur en phase diluante, notamment l'eau. On obtient ainsi des performances du même ordre que celles obtenues avec les solvants halogénés de l'art antérieur, mais sans leurs effets néfastes sur l'environnement.

Ces propriétés justifient l'utilisation des micro-émulsions ou 10 solutions de l'invention à titre de solvant industriel, de nettoyant - rénovateur ou de traitement de surface pour les matières plastiques comme le mobilier de jardin, à titre de nettoyant - rénovateur pour bois tâchés ou noircis, de nettoyant pour les mousses polyuréthannes. Elles justifient aussi l'utilisation des micro-émulsions ou solutions de l'invention pour l'élimination des résidus de mastics, 15 nettoyer les pinceaux, enlever les colles et adhésifs et diluer toutes les peintures. Elles trouvent encore leur utilisation dans le nautisme (lavage des bois, matières plastiques, éléments mécaniques, ...) d'autant qu'elles sont rinçables à l'eau de mer contrairement aux détergents, ou encore, pour celles mettant en jeu une N-alkyl pyrrolidone, dans le décapage. Elles trouvent tout 20 autant leur utilisation dans l'entretien et la rénovation des façades peintes, toitures, bardages, menuiseries aluminium et bois, l'élimination de certains graffitis dans le bâtiment, le nettoyage des rues piétonnes, places de marché, lieux publics, camions et conteneurs d'ordures ménagères, mobiliers urbains dans la voirie, le lavage extérieur des véhicules et bateaux, l'entretien des 25 textiles par exemple chiffonettes, vêtements de travail, particulièrement les champs opératoires, voiles, revêtements de sols, moquettes et tapis, le dévernissage et défluxage des plaques de circuits imprimés en électronique. Elles trouvent aussi leur utilisation dans l'imprimerie notamment pour le nettoyage des écrans, notamment en soie.

C'est pourquoi l'invention a aussi pour objet les agents de lavage ou de décapage qui comprennent une micro-émulsion de l'invention diluée ou micro-émulsion ou solution concentrée définie ci-dessus.

Les conditions préférentielles de mise en oeuvre des solutions, 5 micro-émulsions et concentrés ci-dessus décrits s'appliquent également aux autres objets de l'invention visés ci-dessus.

Les exemples qui suivent illustrent la présente demande.

EXEMPLES 1 à 3

10 On a préparé des micro-émulsions diluées répondant à la formule :

| | Teneur en % Poids/ Poids | | |
|----------------------------------------|--------------------------|-----------|-----------|
| | Ex. 1 | Ex. 2 | Ex 3 |
| Eau déminéralisée | qsp 100 % | qsp 100 % | qsp 100 % |
| Ether méthylique du dipropylène glycol | 25,0 % | 80,0 % | 85,0 % |
| Ether n-butylique du propylène glycol | 0 | 0 | 0 |
| d-limonène | 0 | 2 à 10 % | 10 % |
| Mélange de diméthylesters RPDE * | 2 à 10 % | 0 | 0 |

* Mélange de diméthylesters commercialisé par la Société RHODIA sous la 15 dénomination RPDE (glutarate, succinate, et adipate de diméthyle).

On a préparé les micro-émulsions ci-dessus de la manière suivante :

20 Tout en maintenant une agitation constante, on incorpore très progressivement l'éther méthylique du dipropylène glycol dans l'eau déminéralisée, en 5 minutes, jusqu'à ce que le mélange soit limpide. En maintenant toujours l'agitation constante, on incorpore le mélange de diméthylesters RPDE ou le d-limonène. On agite encore pendant 5 minutes et on s'assure de l'homogénéité de la micro-émulsion, par exemple par observation de sa transparence.

On observe que l'utilisation de 25 % en poids du seul éther méthylique du dipropylène glycol permet d'émulsionner de 2 à 10 % de mélange de diméthylesters RPDE. L'utilisation de 80 % de ce seul éther permet d'émulsionner de 2 à 10 % de d-limonène. L'eau représente qsp 100 % en 5 poids dans les deux cas.

EXEMPLES 4 à 6

On a préparé des micro-émulsions diluées répondant à la formule :

| | Teneur en % Poids/ Poids | | |
|----------------------------------------|--------------------------|-----------|-----------|
| | Ex. 4 | Ex. 5 | Ex 6 |
| Eau déminéralisée | qsp 100 % | qsp 100 % | qsp 100 % |
| Ether méthylique du dipropylène glycol | 27,0 % | 26,0 % | 45,0 % |
| Ether n-butylique du propylène glycol | 10,0 % | 5 à 15 % | 25,0 % |
| d-limonène | 0 | 0 | 10 % |
| Mélange de diméthylesters RPDE | 2 à 20 % | 15,0 % | 0 |

10

On a préparé ces micro-émulsions de la manière suivante :

Tout en maintenant une agitation constante, on incorpore très progressivement dans l'eau déminéralisée, en 5 minutes, l'éther méthylique du dipropylène glycol et l'éther n-butylique du propylène glycol. En maintenant 15 toujours l'agitation constante, on incorpore le mélange de diméthylesters RPDE ou le d-limonène. On agite encore pendant 5 minutes et on s'assure de l'homogénéité de la micro-émulsion, par exemple par observation de sa transparence.

On observe qu'une composition renfermant 27 % d'éther 20 méthylique du dipropylène glycol et 10 % d'éther n-butylique du propylène glycol permettent d'émulsionner de 2 % à 20 % de mélange de diméthylesters RPDE sans avoir à procéder à un ajustement de formule autre que l'eau qsp 100 % en poids.

On observe aussi que l'on obtient une micro-émulsion stable renfermant 15 % de mélange de diméthylesters RPDE en utilisant un mélange de 26 % d'éther méthylique du dipropylène glycol avec de 5 à 15 % d'éther n-butylique du propylène glycol. L'eau représente ici aussi qsp 100 % en poids.

5 On observe encore (voir exemples 3 et 6) que l'on peut préparer une micro émulsion stable selon l'invention de 10 % de d-limonène renfermant de 5 à 20 % d'eau en utilisant dans le premier cas 85 % % d'éther méthylique du dipropylène glycol et dans le second cas 45 % de ce glycol et 25 % d'éther n-butylique du propylène glycol.

10

EXEMPLES 7 et 8

On a préparé des concentrés pour micro-émulsion répondant à la formule :

| | Teneur en % Poids/ Poids | |
|----------------------------------------|--------------------------|--------|
| | Ex. 7 | Ex. 8 |
| Ether méthylique du dipropylène glycol | 48,0 % | 62,0 % |
| Ether n-butylique du propylène glycol | 22,0 % | 20,0 % |
| Mélange de diméthylesters RPDE | 30,0 % | 18,0 % |

15

On a préparé ces micro-émulsions en mélangeant en 5 minutes, jusqu'à ce que le mélange soit limpide, l'éther méthylique du dipropylène glycol et l'éther n-butylique du propylène glycol, puis, en maintenant l'agitation constante, le mélange de diméthylesters RPDE. On agite encore pendant 5
20 minutes et on s'assure de l'homogénéité de la micro-émulsion.

Après dilution 1/1 de l'exemple 7 par de l'eau, on obtient si désiré la micro-émulsion diluée de l'exemple 5 avec 11,0 % d'éther n-butylique du propylène glycol.

La micro-émulsion de l'exemple 8 est diluable en toutes
25 proportions, notamment dans l'eau.

EXEMPLES 9 à 12

On a préparé comme indiqué dans les exemples 1 à 3, des micro-émulsions diluées répondant à la formule :

| | Teneur en % Poids/ Poids | | | |
|----------------------------------------|--------------------------|--------|--------|--------|
| | Ex. 9 | Ex. 10 | Ex. 11 | Ex. 12 |
| Eau déminéralisée | 53,0 % | 10,0 % | 49,0 % | 20,0 % |
| Ether méthylique du dipropylène glycol | 27,0 % | 80,0 % | 26,0 % | 45,0 % |
| Ether n-butylique du propylène glycol | 10,0 % | - | 10,0 % | 25,0 % |
| d-limonène | - | 10,0 % | - | 10,0 % |
| Mélange de diméthylesters RPDE | 10,0 % | - | 15,0 % | - |
| | | | | |
| Eau | 34,0 % | 6,0 % | 12,0 % | 10,0 % |

- 5 La dernière ligne du tableau représente la quantité de phase aqueuse, par exemple d'eau, à partir de laquelle on provoque un relargage de la phase organique, ainsi que la capacité des micro-émulsions à absorber par exemple de l'eau, c'est-à-dire à être diluées.

10 EXEMPLE 13 : Essai de relargage

- Par exemple en ce qui concerne l'exemple 6, 100 g de la micro-émulsion d'origine (représentant 100% en poids) ayant ensuite été utilisée pour un dégraissage de pièces mécaniques automobiles, lorsque l'on ajoute 40 mL d'eau à la micro-émulsion d'origine souillée, agite puis laisse reposer, on observe
- 15 l'apparition d'un trouble, témoin de la perte de l'homogénéité de la composition, puis on observe un déphasage en deux phases superposées limpides avec une très nette séparation au niveau de l'interface. La phase hydrophile représente 92 mL pour 65,3 mL au départ. Puisque 40 mL d'eau on été ajoutés, on a donc récupéré environ 80 % de la phase hydrophile de départ.

- 20 Les propriétés des compositions de l'invention permettent donc de n'avoir à traiter qu'un volume de liquide réduit.

En outre une très importante proportion de phase supérieure organique (Ether n-butylique du propylène glycol et d-limonène) peut aussi être récupérée pour la préparation d'une nouvelle micro-émulsion de départ.

Avec une micro-émulsion d'origine composée d'eau (40 %), Ether méthylique du dipropylène glycol (24 %), Ether n-butylique du propylène glycol (15 %), Mélange de diméthylesters RPDE (21 %), on a récupéré environ 95,5 % de la phase hydrophile de départ par addition de 40 mL d'eau.

EXEMPLES 14 à 18

On a préparé comme indiqué dans les exemples 1 à 3, des micro-émulsions diluées répondant à la formule :

| | Teneur en % Poids/ Poids | | | | |
|------------------------------------------|--------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | Ex. 14 | Ex. 15 | Ex. 16 | Ex. 17 | Ex. 18 |
| Eau déminéralisée | 20,0 % | 25,0 % | 62,5 % | 20 % | 67,5 % |
| Ether méthylique du dipropylène glycol | 45,0 % | 37,5 % | 20,0 % | 40,0 % | 15,0 % |
| Ether n-propylique du propylène glycol | 25,0 % | 27,5 % | - | - | 7,5 % |
| Ether n-propylique du dipropylène glycol | - | - | 7,5 % | 30 % | - |
| d-limonène | * | 10,0 % | - | 10,0 % | - |
| Mélange de diméthylesters RPDE | * | - | 10,0 % | - | 10,0 % |

* Ex. 14: 10 % de Mélange de diméthylesters RPDE ou d-limonène

Cet exemple 14 montre que grâce à l'utilisation d'éther(s) de glycol selon l'invention, l'on obtient une micro-émulsion d'agents actifs de nature chimique et polarité aussi différente que le d-limonène et les mélanges de diméthylesters.

EXEMPLE 19

On a préparé une micro-émulsion répondant à la formule de l'exemple 18 mais en remplaçant le mélange de diméthylesters RPDE par un

mélange de 5 % dudit mélange de diméthylesters RPDE et de 5 % de d-limonène.

REVENDICATIONS

1. Une composition sous forme d'une dispersion liquide/liquide de type micro-émulsion ou solution d'un agent actif, concentrée et diluable,
5 caractérisée en ce qu'elle est limpide comme de l'eau et qu'elle est constituée essentiellement
 - d'au moins 10 % en poids d'un agent actif hydrophobe présentant un indice KB (Kauri butanol) supérieur ou égal à 30 ou moins de 10 % d'une N-alkyl pyrrolidone et
 - 10 - d'un éther de glycol ou d'un mélange de deux éthers de glycol, dans ce dernier cas le premier éther de glycol présentant une HLB supérieure de 0,8 à celle du second éther de glycol.
2. Une composition concentrée selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent actif est un agent actif hydrophobe présentant un
15 indice KB supérieur ou égal à 40.
3. Une composition concentrée selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle comprend un mélange de deux éthers de glycol.
4. Une composition concentrée selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle est sous forme de micro-émulsion.
- 20 5. Une composition concentrée selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle comprend à titre d'éther de glycol de l'éther méthylique du dipropylène glycol.
6. Une composition concentrée selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'elle comprend à titre de second éther de glycol de l'éther
25 n-propylique du propylène, l'éther n-propylique du dipropylène glycol ou l'éther n-butylique du propylène glycol.
7. Une composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle comprend 50 % à 90 % en poids d'éther ou d'éthers de glycol.

8. Une composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle est diluée de telle sorte que la phase diluante représente jusqu'à 99 % en poids de la micro-émulsion ou solution diluée.

9. Un procédé de préparation d'une composition concentrée telle
5 que définie à l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on mélange sous agitation l'agent actif ou les agents actifs liquides et le ou les éthers de glycol pour les émulsionner ou les solubiliser dans ces derniers.

10. Un agent de lavage ou de décapage qui comprend une composition concentrée ou diluée telle que définie à l'une des revendications 1 à
10 8.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/FR 00/00118

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01F17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A | WO 91 00893 A (STEVENS SCIENCES) 24 January 1991 (1991-01-24) cited in the application page 14, paragraph 2 -page 15, paragraph 1; claims 1-52 | |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 April 2000

Date of mailing of the international search report

13/04/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fouquier, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Interv. .nd Application No

PCT/FR 00/00118

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 9100893 A | 24-01-1991 | US 5098591 A | 24-03-1992 |
| | | AT 143045 T | 15-10-1996 |
| | | AU 6354990 A | 06-02-1991 |
| | | CA 2063556 A | 31-12-1990 |
| | | DE 69028630 D | 24-10-1996 |
| | | EP 0483285 A | 06-05-1992 |
| | | US 5124062 A | 23-06-1992 |
| | | US 5167853 A | 01-12-1992 |
| | | US 5288335 A | 22-02-1994 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No
PCT/FR 00/00118

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B01F17/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 B01F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| A | WO 91 00893 A (STEVENS SCIENCES) 24 janvier 1991 (1991-01-24) cité dans la demande page 14, alinéa 2 - page 15, alinéa 1; revendications 1-52 | |

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 avril 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

13/04/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Fouquier, J-P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dém. Internationale No
PCT/FR 00/00118

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|-------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| WO 9100893 A | 24-01-1991 | US 5098591 A | 24-03-1992 |
| | | AT 143045 T | 15-10-1996 |
| | | AU 6354990 A | 06-02-1991 |
| | | CA 2063556 A | 31-12-1990 |
| | | DE 69028630 D | 24-10-1996 |
| | | EP 0483285 A | 06-05-1992 |
| | | US 5124062 A | 23-06-1992 |
| | | US 5167853 A | 01-12-1992 |
| | | US 5288335 A | 22-02-1994 |